

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-019860

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

C08L101/14
C08K 5/05
C08K 5/16
C08L 29/04
C08L 29/14
C08L 61/20
C08L 71/02
G03F 7/11
G03F 7/40
H01L 21/027

(21)Application number : 11-182778

(71)Applicant : CLARIANT INTERNATL LTD

(22)Date of filing : 29.06.1999

(72)Inventor : KANDA TAKASHI

TANAKA HATSUYUKI

(54) WATER SOLUBLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide water soluble resin compositions which excel in coating properties on different levels in a resist pattern and dimensional controllability in forming finer patterns and can be crosslinked and cured by an acid supplied from the resist patterns.

SOLUTION: A water soluble resin composition comprises (1) a water soluble resin, (2) a water soluble crosslinking agent, (3) at least one surface active agent selected from an acetylene alcohol, an acetylene glycol, a polyethoxylate of an acetylene alcohol, and a polyethoxylate of an acetylene glycol, and (4) a solvent composed of water or a mixture of water and a water soluble solvent. This water soluble resin composition is coated on a resist pattern and heated, and uncrosslinked portions of the water soluble resin coated layer are developed and removed. Thus, finer trench patterns and hole patterns are effectively formed.

LEGAL STATUS

Best Available Copy

[Date of request for examination] 19.06.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-19860
(P2001-19860A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト [*] (参考)
C 0 8 L 101/14		C 0 8 L 101/14	2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/05		C 0 8 K 5/05	2 H 0 9 6
5/16		5/16	4 J 0 0 2
C 0 8 L 29/04		C 0 8 L 29/04	A 5 F 0 4 6
29/14		29/14	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-182778	(71) 出願人	597164194 クラリアント インターナショナル リミ テッド スイス国、ツェーハー-4132、ムッテンツ 1、 ロートハウスシュトラッセ 61
(22) 出願日	平成11年6月29日 (1999. 6. 29)	(72) 発明者	神田 崇 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアン ト ジャパン株式会社内
		(72) 発明者	田中 初幸 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアン ト ジャパン株式会社内
		(74) 代理人	100108350 弁理士 鐘尾 宏紀 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水溶性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】レジストパターン段差上での塗布特性およびパターン微細化の際の寸法制御性に優れた、レジストパターンから供給される酸によって架橋、硬化される水溶性樹脂組成物を提供する。

【構成】水溶性樹脂組成物は、(1) 水溶性樹脂、(2) 水溶性架橋剤、(3) アセチレンアルコール類、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類のポリエトキシレートおよびアセチレングリコール類のポリエトキシレートから選ばれた少なくとも1種の界面活性剤および(4) 水または水と水溶性溶剤の混合物からなる溶剤を含む。この水溶性樹脂組成物はレジストパターン上に塗布され、加熱され、未架橋の水溶性樹脂被覆層が現像、除去される。これにより、トレンチパターンやホールパターンが実効的に微細化される。

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】水溶性樹脂、水溶性架橋剤、界面活性剤および溶剤を含み、酸の存在により架橋反応を生じる水溶性樹脂組成物において、前記界面活性剤がアセチレンアルコール類、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類のポリエトキシレートおよびアセチレングリコール類のポリエトキシレートから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする水溶性樹脂組成物。

【請求項2】前記界面活性剤が、テトラメチルデシジオールおよびテトラメチルデシジオールポリエトキシレートから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の水溶性樹脂組成物。

【請求項3】前記界面活性剤の含有量が水溶性樹脂組成物に対し、50～2,000ppmであることを特徴とする請求項1または2に記載の水溶性樹脂組成物。

【請求項4】前記水溶性樹脂が、ポリビニルアセタールおよびポリビニルアルコールから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3項のいずれか1項に記載の水溶性樹脂組成物。

【請求項5】前記水溶性架橋剤が、メラミン系低分子誘導体、グアナミン系低分子誘導体、尿素系低分子誘導体、グリコールウリル、アルコキシアルキル化アミノ樹脂から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の水溶性樹脂組成物。

【請求項6】前記溶剤が、水または水と水に可溶性の有機溶剤との混合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の水溶性樹脂組成物。

【請求項7】前記水に可溶性の有機溶剤が、炭素数1～4のアルコールであることを特徴とする請求項6記載の水溶性樹脂組成物。

【請求項8】前記炭素数1～4のアルコールがイソプロピルアルコールであることを特徴とする請求項7記載の水溶性樹脂組成物。

【請求項9】前記請求項1～8に記載の水溶性樹脂組成物からなる微細パターン形成材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な水溶性樹脂組成物およびこの水溶性樹脂組成物からなる微細パターン形成材料に関する。さらに詳細には、半導体等の製造プロセスなどにおいて、形成されたレジストパターンを被覆し、この被覆層を架橋することによりレジストのパターンを太らせ、これによりトレンチパターンやホールパターンを実効的に微細化し、短波長用の露光装置や位相シフトレチクル等の高価な設備投資をすることなく、レジストパターンのスペース部の寸法を効果的に縮小することのできる水溶性樹脂組成物およびこの水溶性樹脂組成物からなる微細パターン形成材料に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIなどの半導体デバイスの製造や、LCDパネルの液晶表示装置の表示面の作成、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子を形成するあるいは微細加工を施すために、従来からフォトリソグラフィー技術が用いられている。フォトリソグラフィー技術を用いてレジストパターンを形成するために、従来から種々のポジ型またはネガ型感光性樹脂組成物が用いられている。近年、半導体デバイスなどの高集積化に伴い、製造プロセスに要求される配線および分離幅はますます微細化され、これに対応すべくより短波長の光を用いてレジストパターンの微細化を図ること、位相シフトレチクル等を用いることにより微細なレジストパターンを形成すること、さらには新規レジストの開発など種々試みられている。しかし、従来の露光によるフォトリソグラフィー技術では、その波長限界を越える微細なレジストパターンを形成することは困難であるし、また短波長用の露光装置や位相シフトレチクル等を用いる装置は高価である。このため、従来公知のポジ型あるいはネガ型感光性樹脂組成物を用い、従来公知のパターン形成方法によりパターン形成を行った後、形成されたレジストパターンに被覆層を施し、レジストの加熱および/または露光によりレジストに生成された酸を前記被覆層へ拡散させ、この拡散された酸により被覆層を架橋させることによりレジストパターンを太らせ、結果としてレジストパターン間の幅を狭くすることによってレジストパターンの微細化を図り、実効的に解像限界以下の微細レジストパターンを形成する微細パターン形成方法が提案され、この方法に用いることのできる被覆層形成用組成物も種々のものが知られている（例えば、特開平5-241348号公報、特開平6-250379号公報、特開平10-73927号公報など）。

【0003】上記被覆層形成用組成物として、水溶性樹脂、水溶性架橋剤、さらに必要に応じて可塑剤や界面活性剤を含み、酸の存在で架橋反応を生じる水溶性樹脂組成物が提案されているが、従来知られた水溶性樹脂組成物は段差のあるレジストパターン上での塗布膜の均一性が不十分なため、パターン微細化後の寸法制御性も不十分であり、歩留まりの向上の点からもこの改善が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、従来公知の方法で形成されたレジストパターンに被覆層を施し、この被覆層を架橋させてレジストのパターンを太らせることにより、トレンチパターンやホールパターンを実効的に限界解像以下に微細化することのできるパターン形成方法に用いることができ、レジストパターン段差上での塗布特性およびパターン微細化の際の寸法制御性に優れた被覆層を形成することのできる水溶性樹脂組成物を提供することである。また、本発明の

他の目的は、上記水溶性樹脂組成物からなる微細パターン形成材料を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、レジストパターンを形成した後レジストパターンに被覆される、水溶性樹脂および水溶性架橋剤を含有し、酸の存在で架橋反応を生じる水溶性樹脂組成物に、特定の界面活性剤を含有させることにより、上記従来の問題点が解消され、レジストパターン段差上での塗布特性およびパターン微細化の際の寸法制御性に優れた水溶性樹脂組成物を得ることができることを見出して、本発明をなしたものである。すなわち、本発明の水溶性樹脂組成物は、水溶性樹脂、水溶性架橋剤、界面活性剤および溶剤を含み、酸の存在により架橋反応を生じる水溶性樹脂組成物において、前記界面活性剤としてアセチレンアルコール類、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類のポリエトキシシレートおよびアセチレングリコール類のポリエトキシシレートから選ばれた少なくとも1種を用いることを特徴とするものである。

【0006】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の水溶性樹脂組成物で用いられる水溶性樹脂は、水への溶解度が0.1重量%以上の重合体であれば公知公用のいずれのものも用いることができる。水溶性樹脂の具体例としては、親水性単位を含む単体重合体もしくは多元共重合体で、例えばポリビニルアルコール（部分鹸化物を含む）、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ（2-ヒドロキシエチルアクリレート）、ポリ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）、ポリ（4-ヒドロキシブチルアクリレート）、ポリ（4-ヒドロキシブチルメタクリレート）、ポリ（グリコシロキシエチルアクリレート）、ポリ（グリコシロキシエチルメタクリレート）、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリビニルアセタール（部分アセタール化物を含む）、ポリエチレンジイミン、ポリエチレンオキッド、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミドあるいはこれらの塩などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、まだ2種以上を組合わせて用いてもよい。

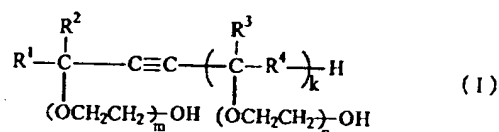
【0007】また、用いられる水溶性樹脂の分子量は、重量平均分子量で1,000~10,000が好ましく、2,000~5,000がより好ましい。通常、水溶性樹脂の分子量が1,000より小さいと塗布性が劣り、均質な塗布膜が得られ難くなると共に塗布膜の経時安定性が低下し、一方分子量が10,000を超えると、塗布時に糸引き現象が起こったり、レジスト表面への広がりが悪く、少量の滴下量で均一な塗布膜を得ることが難しくなる。

【0008】本発明の水溶性樹脂組成物で用いられる水溶性架橋剤は、酸によって架橋を生じせしめる水溶性化合物であればよく、特に限定されるものではない。本発明で用いることができる水溶性架橋剤を具体的に例示すれば、メラミン系低分子誘導体、グアナミン系低分子誘導体、尿素系低分子誘導体、グリコールウリル、アルコキシアルキル化アミノ樹脂を挙げることができる。メラミン系低分子誘導体としては、メラミン、メトキシメチル化メラミン、エトキシメチル化メラミン、プロポキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン、ヘキサメチロールメラミンなどが挙げられる。また、グアナミン系低分子誘導体としては、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メチル化ベンゾグアナミンが挙げられる。更に、尿素系低分子誘導体としては、尿素、モノメチロール尿素、ジメチロール尿素、アルコキシメチレン尿素、N-アルコキシメチレン尿素、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸が挙げられる。一方、アルコキシアルキル化アミノ樹脂としては、アルコキシアルキル化メラミン樹脂、アルコキシアルキル化ベンゾグアナミン樹脂、アルコキシアルキル化尿素樹脂などを挙げることができる。具体的には、メトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化メラミン樹脂、プロポキシメチル化メラミン樹脂、ブトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化ベンゾグアナミン樹脂、メトキシメチル化尿素樹脂、エトキシメチル化尿素樹脂、プロポキシメチル化尿素樹脂、ブトキシメチル化尿素樹脂などが挙げられる。これら水溶性架橋剤は、単独でまたは2種以上組合わせて使用することができ、その配合量は水溶性樹脂100重量部当たり、1~70重量部、好ましくは10~50重量部である。

【0009】本発明の水溶性樹脂組成物で用いられる界面活性剤は、アセチレンアルコール類、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類のポリエトキシシレートおよびアセチレングリコール類のポリエトキシシレートである。本発明において好ましく用いることができるアセチレンアルコール類、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類のポリエトキシシレート、アセチレングリコール類のポリエトキシシレートとして、例えば、下記一般式（I）で示される化合物がその一つとして挙げられる。

【0010】

【化1】



（式中、R¹ は炭素数1~20の直鎖または分岐鎖アルキル基を表し、R² およびR³ は、各々独立して、Hまたは炭素数1~3の直鎖または分岐鎖アルキル基を表

し、 R^4 は炭素数1~20の直鎖または分岐鎖アルキレン基を表し、 k は0または1であり、 m および n は、各々独立して、0を含む正数を表す。)

【0011】本発明において用いることのできるアセチレンアルコール類、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類のポリエトキシレートおよびアセチレングリコール類のポリエトキシレートの好ましい例を具体的に示すと、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオールおよびこれらのポリエトキシレートなどである。そして、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールなどのテトラメチルデシジオールおよびそのポリエトキシレートが特に好ましいものである。これら本発明の界面活性剤は、単独でまたは2種以上組み合わせ用いることができ、その配合量は本発明の水溶性樹脂組成物に対し、通常50~2,000ppm、好ましくは100~1,000ppmである。

【0012】本発明の水溶性樹脂組成物で用いられる溶剤は、水溶性樹脂組成物の構成成分を溶解することができ、かつ水溶性樹脂組成物塗布対象の基板に既に形成されているレジストパターンを溶解しないものであればどのようなものでもよい。通常この溶剤としては、少なくとも水を含む溶剤、具体的には水または水と水に可溶の範囲で溶解された有機溶剤との混合物が用いられる。本発明で溶剤として用いられる水は、水であれば特に制限はないが、蒸留、イオン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理等により有機不純物、金属イオンなどが除去された純水が好ましい。

【0013】一方、水に溶解されて用いられる有機溶剤は、通常組成物の塗布性等の向上を目的として用いられるものである。この水に溶解されて用いられる有機溶剤は、水に可溶性範囲の混合量で用いられる限りにおいて、従来公知の有機溶剤の何れのものも用いることができる。すなわち、水に対して0.1重量%以上溶解する水可溶性の有機溶剤の何れも使用可能である。使用される有機溶剤としては水に可溶性の有機溶剤が好ましい。本発明において用いることのできる有機溶剤の例を具体的に示すと、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノンシクロヘキサノン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエー

ーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類； N , N -ジメチルアセトアミド、 N -メチルピロリドン等のアミド類； γ -ブチロラクトン等のラクトン類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルカルビトール、カルビトールアセテート等の極性溶剤などを挙げることができる。好ましい有機溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の炭素数1~4の低級アルコールが挙げられ、特に好ましいのはイソプロピルアルコールである。これら有機溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0014】本発明の水溶性樹脂組成物により被覆されるレジストパターンを形成するために用いられるレジスト材料としては、従来公知のフォトリソグ材料のいずれをも用いることができる。フォトリソグ材料は、光照射または加熱により酸を発生するものでもよいし、レジスト材料自体光照射または加熱により酸を発生しないものでもよい。レジスト材料が、光照射あるいは加熱により本来酸を生じないものである場合には、レジスト材料中に、更に、酸あるいは光照射または加熱により酸を発生する材料を添加してもよいし、レジストパターンを形成した後、レジストパターンを酸溶液または酸蒸気などで処理して、レジストパターンに酸を含浸させるようにしてもよい。レジスト材料としては、代表的には、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光剤との混合物、光照射により酸を発生しこの発生した酸の触媒作用を利用してレジストパターンを形成する化学増幅型のポジまたはネガレジストを挙げることができる。

【0015】本発明の水溶性樹脂組成物は、基板上に形成されたレジストパターンに水溶性樹脂組成物を塗布して被覆層を形成し、レジストパターンから供給される酸によりこの被覆層を架橋させ、この後現像により架橋されていない水溶性樹脂組成物を除去することによりレジストパターンが太らされる公知の方法のいずれの方法においても用いることができる。以下、レジストパターンを太らせる従来公知の方法の一例を示すが、本発明の水溶性樹脂組成物が適用される方法が以下の方法に限定されるものではないことは勿論である。

【0016】まず、基板上に、フォトリソグをスピンコートなど従来公知の方法により塗布する。プリベーク(例えば、ベーク温度：70~140℃で1分程度)

後、g線、i線などの紫外線、KrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ光などの遠紫外線、X線、電子線などで露光し、必要に応じポストエクスポージャーベイク (PEB) を行ったのち (例えば、ベーク温度: 50~140℃)、現像し、必要であれば現像後ベイクを行い (例えば、ベーク温度: 60~120℃)、レジストパターンを形成する。次いで、このレジストパターンが形成された基板に、水溶性樹脂組成物を塗布し、必要に応じプリベークし (例えば、80~100℃、60~70秒)、被覆層被膜を形成する。水溶性樹脂組成物を塗布する方法は、レジストパターン上に水溶性樹脂組成物が塗布できればどのような方法でもよく、例えばレジストの塗布の際に従来から使用されている、スピンコート法、スプレー法、浸漬法、ローラーコート法などが挙げられる。

【0017】次いで、基板上に形成されたレジストパターンと被覆層とを加熱処理 (ミキシングベーク) し、レジストパターン中での酸の発生および拡散を促進させ、あるいは既にレジストパターン中に存在する酸の拡散を促進させ、被覆層に拡散された酸により被覆層を架橋させる。ミキシングベークの温度およびベーク時間は、使用されるレジスト、被覆層を形成する材料、架橋膜厚などにより適宜決定されるもので、通常85~150℃程度の温度で、60~120秒程度行われる。さらに、架橋された被覆層を、水、水と水可溶性の有機溶剤との混合物あるいはTMAH (水酸化テトラメチルアンモニウ

(成分)

	(重量部)
ポリビニルアルコール	8.0
メトキシメチル化メラミン	2.0
2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン	0.001
-4, 7-ジオールポリエトキシレート	
イソプロピルアルコール	10.0
水	79.999

【0021】比較例1 (水溶性樹脂組成物の調整)

以下の割合で各成分を用い、実施例1と同様にして、水

(成分)

	(重量部)
ポリビニルアルコール	8.0
メトキシメチル化メラミン	2.0
イソプロピルアルコール	10.0
水	80.0

【0022】比較例2 (水溶性樹脂組成物の調整)

以下の割合で各成分を用い、実施例1と同様にして、水

(成分)

	(重量部)
ポリビニルアルコール	8.0
メトキシメチル化メラミン	2.0
メガファックR-08 (大日本インキ化学工業社製)	0.001
イソプロピルアルコール	10.0
水	79.999

【0023】実施例2 (水溶性樹脂組成物の評価)

ライン・アンド・スペースパターンの形成

ム) などのアルカリ水溶液等により現像処理して、未架橋被覆層を溶解除去する。以上の処理により、トレンチパターンやホールパターンを実効的に微細化することができる。

【0018】なお、レジストが露光により酸を発生することができるものであれば、レジストの露光波長に応じた光源を用い、レジストパターンおよび被覆層を有する基板を全面露光するあるいは所望の箇所を露光し、必要に応じ加熱することにより酸の発生および水溶性樹脂組成物中への拡散を行わせ、全面あるいは所望箇所の被覆層の架橋を行うこともできる。また、架橋する膜厚は、レジスト材料、レジストの膜厚、レジストへの光照射量、照射強度、光照射時間、加熱温度、加熱時間、水溶性樹脂組成物などの選択により適宜制御することができる。水溶性樹脂組成物に関しては、例えば水溶性樹脂および架橋剤の種類や使用量、2種以上の水溶性樹脂あるいは架橋剤を混合使用する場合にはその混合比などの選択により架橋膜厚の制御を行うことができる。

【0019】

【実施例】以下に本発明をその実施例をもって説明するが、本発明の態様はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0020】実施例1 (水溶性樹脂組成物の調整)

以下の割合で各成分を混合し、十分に攪拌、溶解した後、0.2μmのフィルターで濾過し、水溶性樹脂組成物Aを調整した。

(重量部)

8.0
2.0
0.001
10.0
79.999

溶性樹脂組成物Bを調整した。

(重量部)

8.0
2.0
10.0
80.0

溶性樹脂組成物Cを調整した。

(重量部)

8.0
2.0
0.001
10.0
79.999

ポジ型感光性樹脂組成物 AZ (登録商標、以下同じ)
7900 (クラリアントジャパン社製) を東京エレクト

ロン社製スピンコーター (MK-V) にて、HMDS (ヘキサメチルジシラザン) 処理した6インチシリコンウェハーに塗布し、90℃、60秒間ホットプレートにてプリベークを行い、約0.96μmのレジスト膜が得られるように調整した。次いでi線 (365nm) の露光波長を有する露光装置 (日立製作所社製 LD-5015i CW、NA=0.50) を用いて、種々のライン・アンド・スペース幅のそろったパターンを用い露光し、110℃、60秒間ホットプレートにてポストエクスポージャーベーク (PEB) を行った後、クラリアントジャパン社製アルカリ現像液 (AZ 300MIF デベロッパー、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液) を用い、23℃の条件下で1分間スプレーバドル現像してポジ型レジストパターンを得た。

【0024】コンタクトホールパターンの形成

ポジ型感光性樹脂組成物 AZ DX3200P (クラリアントジャパン社製) を東京エレクトロン社製スピンコーター (MK-V) にて、HMDS処理した6インチシリコンウェハーに塗布し、80℃、60秒間ホットプレートにてプリベークを行い、約0.8μmのレジスト膜が得られるように調整した。次いで、KrFレーザー (248nm) の露光波長を有する露光装置 (キャノン社製 FPA-3000EX5、NA=0.63) を用いて、種々のホール径のそろったパターンを用い露光し、110℃、60秒間ホットプレートにてポストエクスポージャーベーク (PEB) を行った後、クラリアントジャパン社製アルカリ現像液 (AZ 300MIF デベロッパー、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液) で23℃の条件下で1分間スプレーバドル現像してポジ型レジストパターンを得た。

【0025】塗布特性の評価

得られたライン・アンド・スペースおよびコンタクトホールパターン上に水溶性樹脂組成物Aをリソテックジャパン社製スピンコーター (LT-1000) で塗布し、85℃、70秒間ホットプレートにてベークを行い、約0.4μmの水溶性樹脂膜が得られるように調整した。

$$\text{寸法縮小率 (\%)} = \frac{(\text{不溶化層形成前の寸法}) - (\text{不溶化層形成後の寸法})}{(\text{不溶化層形成前の寸法})} \times 100$$

【0029】比較例3および4 (水溶性樹脂組成物の評価)

水溶性樹脂組成物Aに代えて、水溶性樹脂組成物B及び水溶性樹脂組成物Cを用いること以外実施例2と同様に

塗布特性の評価は、ライン・アンド・スペースおよびコンタクトホールパターン上で上記塗布膜がストリェーションやフィッシュアイのような塗布欠陥を生じていないかどうかを、目視および光学顕微鏡観察により確認、評価した。結果を表1に示す。なお、塗布特性の評価は、次の基準に基づいて行われた。

【0026】塗布特性評価基準

○ : フィッシュアイやストリェーションといった塗布ムラが観察されず、均一な塗布膜が形成されている

△ : フィッシュアイのようなはじきはなく十分な塗膜形成はするものの、レジストパターン段差に対し十分なカバー特性を有さないことによるストリェーション等の塗布ムラが観察される

× : フィッシュアイのようなはじきを生じ、十分な膜形成が困難である

【0027】寸法縮小率の評価

上記で得られたライン・アンド・スペースおよびコンタクトホールパターン上に水溶性樹脂をリソテックジャパン社製スピンコーター (LT-1000) で塗布し、85℃、70秒間ホットプレートにてベークを行い、約0.4μmの水溶性樹脂膜が得られるように調整した。更に110℃、90秒間ホットプレートにてミキシングベークを行い、架橋反応を進行させた後、純水を用い23℃の条件下で1分間現像処理を行い、未架橋層を剥離し、ライン・アンド・スペースおよびコンタクトホールパターン上に水溶性樹脂膜の架橋不溶化層を得た。さらに、110℃、120秒間ホットプレートにて乾燥のためにベーク処理を行った。寸法縮小率の評価は、日立製作所社製高精度外観寸法評価装置 (S-7280H) にて、不溶化層形成前後でライン・アンド・スペースパターンのスペース幅及びコンタクトホールパターンのホール径について測長を行い、この時の測長値変化を観察した。寸法縮小率は次式によって求めた。結果を表1に示す。

【0028】

して、塗布特性および寸法縮小率の評価を行った。結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

表 1

	水溶性樹脂組成物	塗布特性		寸法縮小率	
		AZ 7900	AZ DX 3200P	AZ 7900	AZ DX 3200P
実施例 2	A	○	○	43.6	51.0
比較例 3	B	△	△	37.1	45.5
比較例 4	C	×	×	37.6	46.8

【0031】

【発明の効果】以上説明したことから明らかなように、本発明の水溶性樹脂組成物は、レジストパターン段差上での塗布特性に優れ、また硬化膜の寸法制御性にも優れているため、基板の表面状態の如何にかかわらず、レジストパターンのパターン間隙を実効的に、精度よく微細化することができ、波長限界を超えるパターンを良好且

つ経済的に形成することができる。また、このようにして形成された微細レジストパターンをマスクとして用いることにより、半導体基材上に縮小されたトレンチパターンやホールを形成することができ、微細トレンチパターンやホールを有する半導体装置等を簡単に且つ歩留まりよく製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

識別記号

FI

テコード (参考)

C08L 61/20

C08L 61/20

71/02

71/02

G03F 7/11

501

G03F 7/11

501

7/40

511

7/40

511

H01L 21/027

H01L 21/30

570

Fターム(参考) 2H025 AA00 AB16 DA02 FA39
 2H096 AA25 AA27 CA20 HA05 HA30
 JA04
 4J002 BE02W BE04W BE06W BG01W
 BG07W BH01W BJ00W CC16W
 CC18W CC23X CC24X CF01W
 CH02W CH02Y CL07W CM01W
 CM02W EC037 EC047 ED037
 ET016 EU186 FD14X FD146
 FD31Y FD317 GP03 GQ05
 5F046 AA28